

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-2898

(P 2 0 0 0 - 2 8 9 8 A)

(43) 公開日 平成12年1月7日(2000.1.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークコード (参考)
G02F 1/15	505	G02F 1/15	505
	502		502
	506		506
C08G 61/12		C08G 61/12	
C08L 65/00		C08L 65/00	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全16頁)

(21) 出願番号 特願平11-145050

(22) 出願日 平成11年5月25日(1999.5.25)

(31) 優先権主張番号 19824186.0

(32) 優先日 平成10年5月29日(1998.5.29)

(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 390023607
バイエル・アクチエンゲゼルシャフト
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
ドイツ連邦共和国デ-51368 レーフエル
クーゼン(番地なし)
(72) 発明者 ヘルムート・ベルナー・ホイアー
ドイツ47829クレーフエルト・カスター
ンシユトラーセ7
(72) 発明者 ロルフ・ペアマン
ドイツ47800クレーフエルト・シャイブ
ラーシュトラーセ101
(74) 代理人 100060782
弁理士 小田島 平吉 (外1名)

(54) 【発明の名称】ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)誘導体とUV安定化ゲル電解液を基とするエレクトロクロミックアセンブリ

(57) 【要約】

【課題】光の透過率を制御できるエレクトロクロミックアセンブリの提供。

【解決手段】層構造を有するUV安定化エレクトロクロミックアセンブリにおいて、1つの層が導電性エレクトロクロミックポリジオキシチオフェンを含有し、かつさらなる層が金属酸化物を基とする無機のイオン貯蔵化合物またはそのようなイオン貯蔵化合物の混合物を含有している。また、該アセンブリは、ゲル電解液が化学的に架橋しておりそして移行することができないように化学的に結合しているUV吸収剤をUV保護として含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不動態化したUV吸収剤が入っているUV安定化ゲル電解液を有する層構造のUV安定化エレクトロクロミックアセンブリ

$M^{+}O_x$	(I)
$M^{+2}O_x$	(II)
$Li_xM^{+}O_x$	(III)
$Li_xM^{+2}O_x$	(IV)
$Li_xM^{+3}O_{x+1/2}$	(V)
$Li_xM^{+3}O_{x+1/2}$	(VI)
$M^{+3}O$	(VII)
$M^{+3}O_x$	(VIII)
$M_xM^{+3}O$	(IX)
$M_xM^{+3}O_x$	(X)
$Li_xM^{+6}O_x$	(XI)

[式中、 M^{+} および M^{+2} は、各々、メンデレエフ周期律表の遷移族ⅠⅢ、ⅣまたはⅤの金属を表し、 M^{+3} および M^{+4} は、各々、周期律表の遷移族ⅥまたはⅦⅢⅢの金属を表し、 M^{+5} は、メンデレエフ周期律表の遷移族Ⅴの金属を表し、 x は、0.001から5の数を表し、 y は、0.001から5の数を表し、 M は、好適には、周期律表の主要族Ⅰの金属またはプロトンを表し、 M^{+1} は、好適には、ジルコニウム、セシウムまたはチタンを表し、 M^{+2} は、好適には、バナジウムまたはニオブを表し、 M^{+3} は、好適には、ニッケルまたはイリジウムを表し、 M^{+4} は、好適には、モリブデンまたはタンクステンを表し、 M^{+5} は、好適には、バナジウム、ニオブまたはタンタルを表す]で表されるイオン貯蔵化合物またはイオン貯蔵化合物の混合物であることを特徴とするUV安定化エレクトロクロミックアセンブリ。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、UV安定化(UV-stabilized)架橋ゲル電解液を含有していて光の透過率を制御することができるエレクトロクロミックアセンブリ(electrochromic assemblies)、それらの製造およびそれらの使用に関する。

【0002】今まででは電磁放射線に関して車の窓の透過率を調節するのは不可能であった。今までフォトトロピックガラス(phototropic glasses)が用いられていたのは眼鏡のガラスのみでありまた透過率の変化も比較的小さかった。建物の窓を暗くする時、今までカーテン、シャッター、ローラーブラインドまたは他の可動機械的要素が用いられていた。このように、エレクトロクロミックデバイスは幅広く多様な様式で使用可能である。その例の簡単な概略は下記の通りである。

【0003】1. 車のグレージング(gazing) (自動車の窓またはサンルーフ)

自動車の場合、エレクトロクロミックデバイスは太陽または眩しさに対する保護として用いるに適切である。前

トロクロミックアセンブリであって、1つの層が導電性エレクトロクロミックポリジオキシチオフェンでありそしてさらなる層が式(I)から(XXI)

$M_xM^{+3}O_x$	(XI)
$M^{+4}O_x$	(XII)
$M_xM^{+4}O_x$	(XIII)
$M_xM^{+4}_{(1-x)}M^{+5}_{x/2}O_x$	(XIV)
$M^{+5}(OH)_x$	(XV)
$M^{+5}O(OH)$	(XVI)
$MM^{+5}O_x$	(XVII)
$M^{+5}O_x$	(XVIII)
$M^{+5}O_x$	(XIX)
$M^{+5}O_x \cdot H_2O$	(XX)

方、側面および後方窓またはガラスルーフが含まれ得る。暗くする度合を太陽の位置および即時の運転状況に応じた運転者の必要性に区域的(zone wise)および無段階的(steplessly)に合わせることができる。コンピューター制御調節システムに一体化することが可能である。同様に、能動素子(active element)と積層ガラスユニットを組み合わせることも可能であり、例えばフィルム系を安全ガラスに取り付けることも可能である。

【0004】窓の透過率を手でか或は自動的に調節することができ、これは、夜間運転中の眩しさに対する有効な防護、車を運転してトンネルおよび多階駐車場の中に入る時および出る時の明るさレベルの自動調節、そして車の内部を見えないようにすることを通して駐車中の車への無理な侵入および盗難に対する防護で用いることができる。

【0005】2. 建物のグレージング(エレクトロクロミック窓)

建物の場合、エレクトロクロミックアセンブリは、建物のサイドウインドおよび明かり取り、住居領域、作業室または温室の制御可能な太陽防護(可視領域)および熱防護(IR領域)としてかつまた目の防護(可視領域)で暗くする目的で用いるに適切である。侵入に対する防護では、ボタンを押して銀行のカウンターまたは店の窓のグレージングを暗くすることができる。人がガラス製ドアに近付く時に傷を負わないようにする目的で自動的にそれを見るができるようになることができる。また、本質的に全ての色合いの色を作り出すことができるところからグレージングを建物の外観に建築的に組み込むことができる。大きな面積を有する窓の透過率を調節する時でもエネルギー消費量は低く、特に上記系のメモリー効果(memory effect)を利用することができる時には低く、エネルギーの消費は切り替え段階のみである。窓を通って照る太陽光の動的な制御を達成

50

しようとする場合には熱保護(heat-protection)グレージング(Kガラス)と組み合わせるのが非常に適切である(「スマートウインド(smart window)」)。このように、エレクトロクロミック系は建物の空調に必要なエネルギーの調節および制限に貢献し得る。

【0006】また、ソーラーモジュール(solar modules)を用いて上記系への電力供給を達成することも可能である。感光センサーは太陽光の強度を測定する能力を有し、従って光の透過率を制御することができる。

【0007】3. 表示要素(Display elements)

魅力的な色を大面積で作り出しそして所望の任意輪郭、例えば文字、数字、サインおよびシンボルを表示することができる(適切な構成技術を用いて生じさせることができる)ことから、興味の持たれる媒体を用いた広告が可能になる。装飾および情報効果を容易に得ることができる。

【0008】上記系は窓ガラスの間に配置可能である以外に、支持体として透明なプラスチックフィルムを2枚または単に1枚のみ用いる代替法も存在する。それによって、変化し得る情報を伴わせたプラカード様広告材料を達成することができる。

【0009】エレクトロクロミックデバイスは、小型の表示要素、例えば腕時計および時計または測定装置の面、幅広く多様な用途の表示、そして大型の表示要素、例えば交通標識、広告柱、鉄道の駅および空港の情報表示または駐車の方向を示す情報表示などで使用可能である。スポーツホール内の可変描写装置(プレー領域の境などの目印)として用いることも同様に可能である。

【0010】これらは情報を見ることができるようにする必要がある場合にはどこでも使用可能である。

【0011】4. 光学

光学では、エレクトロクロミック系を眼鏡、レンズおよび他の光学装置のフィルターと組み合わせて使用することができますことに加えて単独で働く構成要素として使用することも可能である。それらを光検出装置の色あせ防護として用いることも同様に可能である。この系を写真処理における制御可能フィルター系としても使用することも同様に適切である。

【0012】5. 鏡

また、エレクトロクロミックデバイスを暗くできる(dimmable)鏡として用いることも可能であり、例えば自動車では外部ミラーまたはバックミラー(rear-view mirror)として使用することができ、それに電位をかけることで暗くすることができ、このように他の車のヘッドライトで目が眩むのを防止することができる【例えば米国特許第3 280 702号、米国特許第4 902 108号(Gente

x)、ヨーロッパ特許出願公開第0 435 689号、米国特許第5 140 455号を参照】。従来技術の系(溶液系)の欠点は、特に大型の鏡(例えば貨物用車の鏡など)の場合には、使用時間が長くなると色が不均一になる(分離が起こる(segregation))ことがある。高分子増粘剤を添加して溶液系の粘度を高くすることが記述されている(例えば米国特許第4 902 108号)。

【0013】6. EMI遮蔽

10 また、エレクトロクロミックデバイスを特定波長領域の電磁放射線を調節する可変フィルター要素として用いることも可能である。

【0014】エレクトロクロミックデバイスには通常1対のガラスまたはプラスチック板が含まれていて、その1つは、ミラーの場合、反射鏡である。上記板各々の1つの側が半透明の導電層、例えば酸化インジウム-錫(ITO)などで被覆されている。このような板を用いて、それらを導電被覆側が互いに面するように固定することで土台を構成させる。上記板の間に位置させたセル(cell)の中にエレクトロクロミック系を入れてしっかりと密封する。上記2枚の板を個別に電源につなげて、それの制御を上記導電層を通して行うことができる。

20 【0015】この上で引用した従来技術で公知のエレクトロクロミック溶液系では、対になった酸化還元物質が溶媒中に存在していて、上記酸化還元物質は、還元または酸化を受けた後、化学反応性を示す正帯電もしくは負帯電フリーラジカルを発生して着色する。その例はバイオロゲン(viologen)系であり、これは長年に渡って知られている。

【0016】その対になった酸化還元物質として1つの被還元性物質と1つの被酸化性物質が用いられている。両方とも無色であるか或は若干のみ色が着いている。電位を作用させると、1つの物質が還元を受けてもう1つの物質が酸化を受け、少なくとも1つが着色する。その電位を切ると、元々の2つの酸化還元物質が再生する結果として、脱色、即ち色の明色化が起こる。

30 【0017】被還元性物質がサイクリックボルタモグラム(cyclic voltammogram)で少なくとも2つの化学可逆的還元波を示しかつ被酸化性物質が相当して少なくとも2つの化学可逆的酸化波を示す対になった酸化還元物質が適切であることは米国特許第4,902,108号から公知である。この種類の系は主に自動車の暗くできるバックミラーで用いるに適切である。それらは溶液系であることから通常それらはエレクトロクロミック窓における使用には適さない。

【0018】また、実際のエレクトロクロミック酸化還元対が重合体マトリックス内に分散している系も公知である(例えばWO-A 96/03475を参照)。そのようにすると望ましくない分離効果が抑制される。

【0019】無機エレクトロクロミック成分、例えば W_3O_9 、 NiO または IrO_2 などの組み合わせも同様に公知であり、エレクトロクロミック窓の成分として使用可能である【例えば米国特許第5 657 149号、Electronique International No. 276, 16 (1997) 参照】。

【0020】このような無機エレクトロクロミック成分を導電性基質に付着させる時の付着は、蒸着、スパッタリングまたはゾルゲル技術を用いることでのみ可能である。その結果として、この種類の系の製造は非常に高価である。無機成分を有機重合体成分に置き換えようとする努力が行われた結果、例えば導電性重合体であるポリアニリン (PANI) と WO_3 (補足的エレクトロクロミック材料として) を基とするエレクトロクロミック系が知られるようになってきた (例えばB. P. Jelle, G. Hagen, J. Electrochim. Soc., 140巻 No. 12, 3560 (1993) を参照)。また、無機成分を伴わない系を用いよう

Me^1O_2	(I)
Me^2O_3	(II)
$Li_xMe^1O_2$	(III)
$Li_xMe^{2+}O_3$	(IV)
$Li_xMe^1O_{2+x/2}$	(V)
$Li_xMe^1O_{6+x/2}$	(VI)
Me^3O	(VII)
Me^3O_2	(VIII)
M_xMe^3O	(IX)
$M_xMe^3O_2$	(X)
$Li_xMe^6O_3$	(XI)

[式中、 Me^1 および Me^2 は、各々、メンデレエフ周期律表の遷移族 III、IVまたはVの金属を表し、 Me^3 および Me^4 は、各々、周期律表の遷移族 VIまたはVIIの金属を表し、 Me^5 は、メンデレエフ周期律表の遷移族 Vの金属を表し、xは、0.001から5の数を表し、yは、0.001から5の数を表し、Mは、好適には、周期律表の主要族 I の金属またはプロトンを表し、 Me^1 は、好適には、ジルコニウム、セシウムまたはチタンを表し、 Me^3 は、好適には、バナジウムまたはニオブを表し、 Me^5 は、好適には、ニッケルまたはイリジウムを表し、 Me^4 は、好適には、モリブデンまたはタンクステンを表し、 Me^6 は、好適には、バナジウム、ニオブまたはタンタルを表す]で表されるイオン貯蔵 (ion storage) 化合物またはイオン貯蔵化合物の混合物であることを特徴とする。

【0023】下記のイオン貯蔵層：

V_2O_5	NiO
$Li_xV_2O_5$	NiO_x
$Li_xV_2O_{5+x/2}$	$Ni(OH)_x$
CeO_2	$NiO(OH)$
Li_xCeO_2	$LiNiO_x$

とする試みも行われ (米国特許第5 187 608号)、そこでは、ITOまたは SnO_2 層 (対電極) が置換ポリ (3, 4-アルキレンジオキシチオフェン) 類を補足するエレクトロクロミック成分として働くと思われる。

【0021】しかしながら、そのようなエレクトロクロミックアセンブリはデバイスの特性変化を伴わないので充分な数の切り替えサイクルを保証する能力を持たないことが確認されている。加うるに、そのようなエレクトロクロミックアセンブリは一般に光、特にUV光に敏感である。この理由で、また、UV安定剤を含有させたエレクトロクロミックアセンブリも例えば米国特許第5 280 380号などから公知である。

【0022】本発明は、少なくとも1種のUV吸収剤を含有していて層構造を有するUV安定化エレクトロクロミックアセンブリを提供するものであり、これは、1つの層が導電性エレクトロクロミックポリジオキシチオフェンでありそしてさらなる層が式 (I) から (XXI)

M_xMe^3O	(XI)
Me^4O	(XII)
M_xMe^4O	(XIII)
$M_xMe^{4-}Me^4O_2$	(XIV)
$Me^3(OH)_2$	(XV)
$Me^3O(OH)$	(XVI)
MMe^3O_2	(XVII)
Me^3O_2	(XVIII)
Me^3O_3	(XIX)
$Me^3O_3 \cdot H_2O$	(XX)

$Li_xCeO_{2+x/2}$	Ni_xO
Nb_xO_5	$Ni_xO \cdot H_2O$
$Li_xNb_xO_5$	Li_xNiO
$Li_xNb_xO_{5+x/2}$	WO_3
$LiNbO_3$	

の使用が非常に特に好適である。

【0024】また、このイオン貯蔵層は化合物 (I) から (XXI) の少なくとも2種類から成る混合物であつてもよい。

【0025】下記の混合物：

$TiO_2 - CeO_2$
$CeO_2 - V_2O_5$
$TiO_2 - V_2O_5$
$Li_xCeO_2 - Li_xV_2O_5$
$Li_xTiO_2 - Li_xV_2O_5$
$Li_xTiO_2 - Li_xCeO_2$
$V_2O_5 - Nb_xO_5$
$Li_xV_2O_5 - Li_xNb_xO_5$
$NiO - CeO_2$
$NiO - TiO_2$

50 の使用が特に好適である。

【0026】このように、本発明のアセンブリに含めるイオン貯蔵層に化合物である金属酸化物または金属酸化物の混合物を含有させる。このイオン貯蔵層は、Li⁺が生じる時にはそれを含んでいてもよいか、或はさもなければ、後でLi⁺イオンを用いてそれを電気化学的に充填することも可能である。

【0027】式(I)から(XXI)で表される化合物は一般に公知の化合物であるか、商業的に入手可能であるか、或は無機化学で一般に公知の方法を用いて調製可能である【例えばHolleman-Wiberg, Lehrbuch der organischen Chemie, 第71-80版, Walter de Gruyter & Co., Berlin 1971, 779-781頁; Roempp Chemie Lexikon; Chemical Abstract 1313-96-8またはP. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky; Electrochromism, VCH-Verlag, Weinheim 1995を参照】。

【0028】ニッケル酸化物および水和酸化ニッケルはGmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Verlag Chemie, 第8版 1996に記述されており、或は例えばLiNbO₃に関してはN. Oezer, C.H. Lampert, Solar Energy Materials and Solar Cells 39 (1995), 367に記述されている。

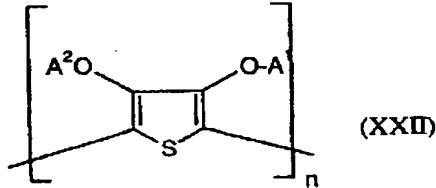
【0029】このように、本発明のエレクトロクロミックアセンブリにイオン貯蔵用の無機層を少なくとも1層含める。これを導電性基質【これに導電性を向上させる目的で金属グリッド(grid)を与えてよい】にソルゲル方法または蒸着/スパッタリングでか或は電気化学的に取り付けてよい。上記層にまたナノサイズの粒子を含めることも可能であり、その場合には、それらをキャスティング(casting)技術で取り付けてよい。

【0030】上記ポリジオキシチオフェン類は、ポリアニオンの存在下でカチオン導電して、式(XXI)

I)

【0031】

【化1】



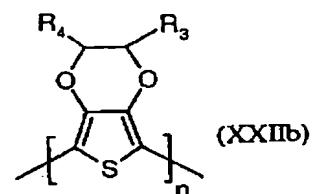
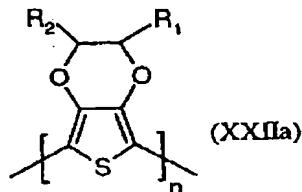
【式中、R₁およびR₂は、互いに独立して各々、置換もしくは未置換の(C₁-C₄)ーアルキルを表すか、或は

一緒にになって置換もしくは未置換の(C₁-C₄)ーアルキレンを形成しており、そしてnは、2から10, 000、好適には5から5000の整数を表す】で表される構造単位を含んで成る。

【0032】好適なカチオン性ポリジオキシチオフェン類は式(XXIIIa)または(XXIIIb)

【0033】

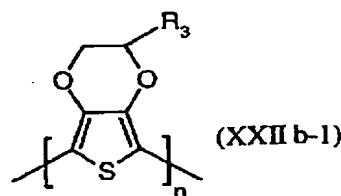
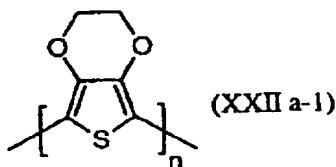
【化2】



【式中、R₁およびR₂は、互いに独立して、水素、置換もしくは未置換の(C₁-C₁₈)ーアルキル、好適には(C₁-C₁₀)ー、特に(C₁-C₆)ーアルキル、(C₁-C₁₂)ーアルケニル、好適には(C₁-C₈)ーアルケニル、(C₃-C₇)ーシクロアルキル、好適にはシクロペンチルまたはシクロヘキシル、(C₁-C₁₆)ーアラルキル、好適にはフェニルー(C₁-C₄)ーアルキル、(C₁-C₁₀)ーアリール、好適にはフェニルまたはナフチル、(C₁-C₁₈)ーアルキルオキシ、好適には(C₁-C₁₀)ーアルキルオキシ、例えばメトキシ、エトキシ、nーもしくはイソープロポキシなど、または(C₁-C₁₈)ーアルキルオキシエステルを表し、そしてR₃、R₄は、互いに独立して、両方ともが同時ではないが水素を表すか、或は各々が少なくとも1個のスルホネート基で置換されている(C₁-C₁₈)ーアルキル、好適には(C₁-C₁₀)ー、特に(C₁-C₆)ーアルキル、(C₁-C₁₂)ーアルケニル、好適には(C₂-C₈)ーアルケニル、(C₃-C₇)ーシクロアルキル、好適にはシクロペンチルまたはシクロヘキシル、(C₁-C₁₆)ーアラルキル、好適にはフェニルー(C₁-C₄)ーアルキル、(C₁-C₁₀)ーアリール、好適にはフェニルまたはナフチル、(C₁-C₁₈)ーアルキルオキシ、例えばメトキシ、エトキシ、nーもしくはイソープロポキシなど、または(C₁-C₁₈)ーアルキルオキシエステルを表し、nは、2から10, 000、好適には5から5000の数を表す】で表される構造単位を含んで成る。

【0034】非常に特に好適には、本発明のエレクトロクロミックアセンブリに、式(XXIIIa-1)および

／または(XXII b-1)
〔0035〕
〔化3〕



[式中、R₃は、この上で定義した通りであり、nは、2から10、000、好適には5から5000の整数を表す]で表される少なくとも1種のカチオン性もしくは帶電していない導電性エレクトロクロミックポリジオキシチオフェンを含める。

〔0036〕上記ポリアニオンは、高分子カルボン酸、例えばポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸またはポリマレイン酸などのアニオン、または高分子スルホン酸、例えばポリスチレンスルホン酸およびポリビニルスルホン酸などのアニオンである。このようなポリカルボン酸およびポリスルホン酸は、また、ビニルカルボン酸およびビニルスルホン酸と他の重合性モノマー類、例えばアクリル酸エステルおよびスチレンなどから作られた共重合体であってもよい。

〔0037〕対イオンとしてポリスチレンスルホン酸のアニオンが特に好適である。

〔0038〕上記ポリアニオンを与えるポリ酸の分子量を好適には1000から2,000,000、特に好適には2000から500,000にする。このようなポリ酸またはそれらのアルカリ金属塩、例えばポリスチレンスルホン酸およびポリアクリル酸などは商業的に入手可能であるか、或は公知方法で調製可能である（例えばHouben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, E 20巻Makromolekulare Stoffe, パート2、(1987)、1141頁以降参照）。

〔0039〕ポリジオキシチオフェン類とポリアニオン類の分散物を生じさせる時に要求される遊離ポリ酸の代わりに、また、上記ポリ酸のアルカリ金属塩と相当する量のモノ酸から成る混合物を用いることも可能である。

〔0040〕式(XXII b-1)の場合のポリジオキシチオフェン類は、その構造単位内に正電荷と負電荷を持つ。このようなポリジオキシチオフェン類の製造は例えばヨーロッパ特許出願公開第0 440 957号。

(=米国特許第5 300 575号)などに記述されている。

〔0041〕このようなポリジオキシチオフェン類は酸化重合で得られる。その結果としてそれらは正電荷を取得するが、それらの価および位置を明確に測定するのは不可能であることから、それを式中には示していない。

〔0042〕従って、本発明は、陰極で着色する(cathodically colouring)エレクトロクロミック重合体として導電性ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)誘導体を含有しつつ加うるにLiイオンを貯蔵する適切なイオン貯蔵層を含有する光安定化エレクトロクロミックアセンブリを提供するものである。架橋した重合体とLi塩と特定量の溶媒が入っているゲル電解液を上記エレクトロクロミック重合体層と上記イオン貯蔵層の間に位置させる。図式的構造を図1の本体I)に示す。

図1の解説：

1、2：基質

3、4：導電性被膜（これの1つを鏡として働かせてもよい）

5：エレクトロクロミック重合体、例えばPEDT/PSS

6：イオン貯蔵層

7：ゲル電解液（架橋もしくは未架橋）

8、9：微細金属グリッド（任意）
本発明のアセンブリに、追加的に、

ベンゾフェノン類

ベンゾトリアゾール類

有機ニッケル化合物

30 サリチル酸エステル

桂皮酸エステル

ベンジリデンマロネート類

安息香酸エステル

オキサルアニリド類

立体障害アミン類

高分子量の立体障害アミン類

から成る群から選択される少なくとも1種のUV吸収剤または光安定剤を含有させて、この光安定剤または複数の光安定剤から成る混合物を、アクリレート基、メタアクリレート基、アリル基、ビニル基、ヒドロキシ基またはカルボキシ基により、化学的に架橋させた高分子ゲル電解液（図1の層7を参照）の網状組織の中に化学的に組み込む。

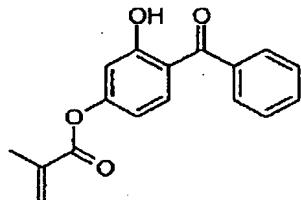
〔0043〕UV吸収剤または光安定剤は一般に公知であり（例えばModern Plastics Encyclopedia, McGraw-Hill Inc., New York 1982を参照）、いろいろな供給業者（例えば⁽¹⁾ Chimassorb, ⁽¹⁾ Uvinul, ⁽¹⁾ Irgastabなど）からいろいろな商標（例えばCiba-Geigy, BASF, Clai

riantなど)の下で商業的に入手可能である。

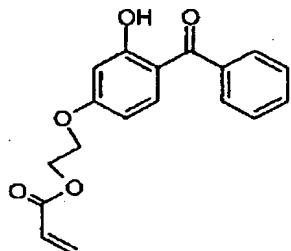
【0044】同様に、反応性基を有するUV吸収剤も公知であり、例えばPolysciences Europa GmbH, EppelheimまたはAldrich(ドイツ)などから入手可能である。UV吸収剤を化学的に結合させる利点は、それらがもはやマトリックス内で移行することができなくなる点である。

【0045】このような光安定剤を、好適には、

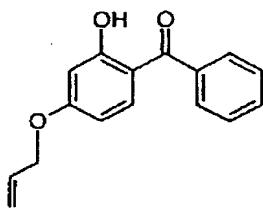
- アクリレート基
- メタアクリレート基、



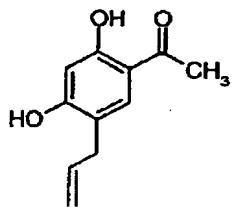
(4-メタアクリルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン)



(4-(2-アクリルオキシエトキシ)-2-ヒドロキシベンゾフェノン)



(4-(アリルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン)



(3-アリル-4-ヒドロキシベンゾフェノン)

*) ベンゾトリアゾール群のもの:

【0048】

【化5】

- アリル基、

- ビニル基、

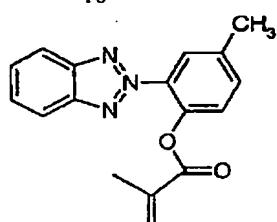
- ヒドロキシ基またはカルボキシ基で光化学的または熱的にマトリックス(エレクトロクロミックアセンブリ内でゲル電解液として働く)に組み込む。

【0046】ここで挙げができる例は下記である:

*) ベンゾフェノン/アセトフェノン群のもの

【0047】

10 【化4】



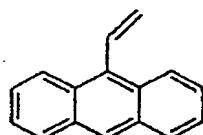
(2-(2'-アクリロキシ-5'-メチルフェニル)-ベンゾトリアゾール)

*) UVを吸収するさらなるモノマー類

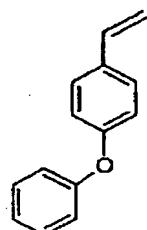
【0049】

【化6】

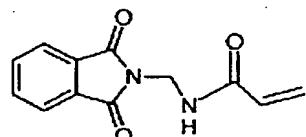
10



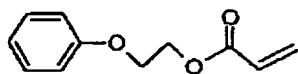
(9-ビニルアントラセン)



(4-フェノキシスチレン)



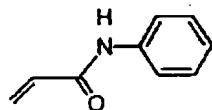
(N-(フタルイミドメチル)-アクリルアミド)



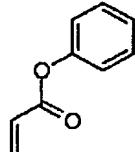
(2-フェノキシエチル-アクリレート)

【0050】

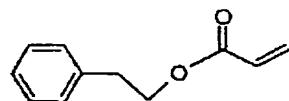
【化7】



(N-フェニルアクリルアミド)



(アクリル酸フェニル)



(アクリル酸2-フェニルエチル)

本発明の光安定化エレクトロクロミック層構造物の必須成分はUV吸収剤である。それらをゲル電解液中0.01から10重量%、好適には0.04から5重量%の範囲の量で用いる。本発明の層構造物に存在させるUV吸収剤は原則として公知であるか、或は公知のUV吸収剤の製造に類似した方法で調製可能である。好適なUV吸収剤はベンゾフェノン類およびベンゾトリアゾール類である。それらは商業的に入手可能である。

【0051】UV吸収剤がエレクトロクロミックアセンブリで示す効果を以下に詳細に記述する如く測定した。使用した照射装置はHeraeusから入手可能なXenon test 150 Sであった。「屋外太陽光」形態におけるパワーは $1,570\text{W/m}^2$ であった。

【0052】上記エレクトロクロミック重合体層はドーピングを受けた(doped)状態で透明である。これは、陰極の所で電子を吸収する(還元が起こる)結果として可視スペクトル領域における吸光度が高くなることで色が着いた形態に変化し得る。反対側(陽極)で起こる酸化は、イオン貯蔵層とLiイオンの交換反応を伴う。しかしながら、この反応は色の発生にはほとんど貢献せず、その結果として、これは妨害にならない。

【0053】従って、本発明は、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)誘導体から成る群から選択される少なくとも1種の酸化還元活性(redox-active)を示す導電性重合体[これを溶液から加工することができるよう、ポリスチレンスルホネートと混ざり合っていてもよいか或は可溶化用(solubilizing)スルホネート基を側鎖に持っていてもよい]と少なくとも1種の光安定剤を含有する固体状態の光安定化エレクトロクロミック系を提供することにある。好適には、上記重合体層を水溶液から塗布し、その場合、溶媒を蒸発させると乾燥した固体状の重合体フィルムが基質上に残存する。しかしながら、また、スクリーン印刷でそれを取り付けることも可能であろう。基質として好適には導電性の透明なガラスまたはフィルム系を用い、この場合、酸化インジウム-錫(ITO)の層、フッ素をドープ剤として添加した(florine-doped)酸化錫(FTO、Kガラス)の層、ドープ剤を添加していない酸化錫の層、または微細銀の層を電極として働かせる。また、電極の1つの側に金属層(例えばAl、Cu、Pd)を含めることも可能であり、その場合にはもはや透明でなくなる(鏡で用いるに適する)。上記ゲル電解液に少なくとも1種の重合体(例えばポリエチレンオキサイド、PMMA)、少なくとも1種のLi塩[例えばLiトリフレート(triflate)、過塩素酸Li]、少なくとも1種の溶媒(例えばプロピレンカーボネート)および少なくとも1種の光安定剤を入れる。

【0054】本発明は、本発明のエレクトロクロミックアセンブリを建物のグレージングまたは建築のグレージ

ングまたは車のサンルーフとして用いること、そしてまた表示要素として用いること、エレクトロクロミック鏡(例えば自動的に暗くすることができる自動車用バックミラー)として用いること、そしていろいろな光学要素で用いることを提供する。

【0055】鏡として用いる場合には、2つの電極の中の1つを蒸着もしくは電気化学蒸着させた金属層、例えばアルミニウム、銀、銅、白金、パラジウムまたはロジウムなどで構成させてもよい。

10 【0056】本発明は、また、色を発生するエレクトロクロミック重合体化合物それ自身が同時に電極としても機能する(その結果として必要なのはITO、フッ素がドープ剤として添加されている酸化錫または金属の導電性被膜のみである)光安定化エレクトロクロミック系も提供する[図1の本体II]を参照]。

図1の本体IIの解説:

1、2: 基質

4: 導電性被膜(これをまた鏡として働くこと也可能である)

20 5: エレクトロクロミック重合体

6: イオン貯蔵層

7: ゲル電解液(架橋もしくは未架橋)

8、9: 微細金属グリッド(任意)

本発明の光安定化エレクトロクロミックアセンブリを熱保護ガラス(建築のグレージング用途で商業的に入手可能)と組み合わせると明らかに本アセンブリの肯定的な特徴として部屋に日が当たる場合にエネルギーを節約することができかつまた強力な太陽光に直接さらすこと也可能なことが特に注目に値する。従って、上記熱保護層はIR放射線の透過を制限すると同時に導電性を示すことでエレクトロクロミックアセンブリの電極機能を引き受けることから明確に電極を更に別の材料で作成する必要がなくなる。

【0057】また、本発明の光安定化エレクトロクロミックアセンブリのエレクトロクロミック層はまた特定領域のIR放射線を吸収する能力も有し、従って窓ガラスを通る熱の透過を制限する能力を有することも注目に値する。

【0058】本発明の光安定化エレクトロクロミック層構造物はエレクトロクロミックデバイスの構成要素として用いるに適切である。本発明の光安定化エレクトロクロミックアセンブリはエレクトロクロミックデバイス内で透過率を変え得る媒体として働く、即ちこの系の光透過率は電位の作用下で変化し、その結果として無色状態から着色状態に変化する。従って、本発明は、また、本発明に従う光安定化エレクトロクロミックアセンブリを含有するエレクトロクロミックデバイスも提供する。このようなエレクトロクロミックデバイスの用途は建築のグレージングおよび車のグレージング、例えば窓、自動車のサンルーフ、自動車のバックミラーなど、表示とし

ての用途、または光学要素としての用途、または情報表示装置の構成要素、例えば全種類の車の計器表示などとしての用途である。これは同様に温室の窓としても使用可能である。

【0059】このエレクトロクロミックデバイスがエレクトロクロミック表示デバイスの場合、2つの導電性層の少なくとも一方または両方を電気的に分離したセグメント (segments) に分割して、それらを個別に電源につなげる。

【0060】しかしながら、また、2枚の板の一方のみに導電性被膜を持たせて、それをセグメントに分割することも可能である。このようなセグメントの分離は、例えば、導電性層を例えばスコアリング (scoring) 、スクラッチング (scratching) 、スクラーピング (scraping) またはミリング (mil ling) などでか或は化学的手段、例えばFeCl₃またはSnCl₄の塩酸溶液などを用いたエッチングなどで機械的に除去することを通して実施可能である。このような導電性層を除去する位置は、マスク、例えばフォトマスクのマスクなどを用いて調節可能である。しかしながら、また、例えばマスクを用いた標的塗布、例えば導電性層のスパッタリングまたは印刷などで、電気的に分離したセグメントを生じさせることも可能である。上記セグメントがエレクトロクロミックデバイスの縁の所で接触子に電気的に連結するように、例えば導電性材料の微細な片を用いて上記セグメントを電源につなげる。このような微細な接触子片は、上記導電性層自身と同じ材料で構成されていてもよく、この上に記述したように、例えば上記層をセグメントに分割する時にそれらと一緒に生じさせてもよい。しかしながら、例えば導電性を向上させる目的で、また、それらを他の材料、例えば微細な金属製導電体、例えば銅または銀などで構成させることも可能である。また、導電性被膜の材料と金属材料の組み合わせを用いることも可能である。このような金属製導電体は、例えば、微細なワイヤー形態で取り付け可能であり、例えば接着剤で接着させるか或は印刷することも可能である。この上に記述した技術は全部液晶表示 (LCD) の製造で一般に公知である。

【0061】表示の場合、本発明に従って生じさせた表示は、透過する光の状態でか或は鏡による反射光の状態で可視化可能である。

【0062】このエレクトロクロミックデバイスがエレクトロクロミック窓の場合には、微細な金属グリッドを電極の一方もしくは両方の上に蒸着させてもよい。それによって基質の表面導電性が向上し、大きな面積の場合に均一な色を達成しようとする時に有利である。

【0063】本発明の光安定化エレクトロクロミックセンブリでは基質 (ガラスまたはプラスチック) 上に好適には酸化インジウム-錫 (In₂O₃ : SnO₂ (ITO)) 、酸化錫 (SnO₂) 、フッ素をドープ剤として

添加した酸化錫 (SnO₂ : F ; FTOまたは「Kガラス」、「熱保護ガラス」) 、アンチモンをドープ剤として添加した酸化錫、アンチモンをドープ剤として添加した酸化亜鉛、アルミニウムをドープ剤として添加した酸化亜鉛、または厚みが充分に薄い透明な金属フィルム、例えば銀被膜 [熱保護ガラス、例えばSant-Gobainから入手可能なPLANITHERM (商標)]などを含んで成る透明な導電性被膜を少なくとも1層含める。

【0064】また、他の導電性重合体、例えば置換もしくは未置換のポリチエニル類、ポリビロール類、ポリアニリン類、ポリアセチレンまたはポリチオフェン類を用いることも可能である。

【0065】本発明の光安定化アセンブリではまた有利に実際のエレクトロクロミック重合体自身を導電性電極材料として上述した導電性被膜の1つの代わりに用いる。

【0066】酸化インジウム-錫 (In₂O₃ : SnO₂ (ITO)) 、酸化錫 (SnO₂) 、フッ素をドープ剤として添加した酸化錫 (SnO₂ : F ; FTO、「Kガラス」、「熱保護ガラス」) 、または厚みが充分に薄い透明な銀被膜 (熱保護ガラスまたは熱保護フィルム) の使用が非常に特に好適である。

【0067】また、板の1枚を反射板にした場合にもそのような導電層を用いることができる。この場合には、銀、アルミニウム、銅、白金、パラジウムおよびロジウムの使用が特に好適である。

【0068】本発明の光安定化エレクトロクロミックアセンブリに、好適には、透明なゲル電解液を含めて、それに下記の成分を入れる：

重合体 (架橋した)

Li 塩

溶媒もしくは溶媒混合物

マトリックスに化学的に結合した光安定剤または複数の光安定剤から成る混合物。

【0069】重合体マトリックスとして光架橋性ポリエーテル類およびポリエチレンオキサイド類の使用が特に好適である。

【0070】アクリレート類を基とする光架橋性重合体系、例えばポリエチレングリコール400のジアクリレート、ポリエチレングリコール400のジメタアクリレート、ポリエチレングリコール600のジアクリレート、ポリエチレングリコール600のジメタアクリレート、ポリエチレングリコールのメタアクリレート、トリプロピレングリコールのジアクリレート、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルのアクリレート、トリメチロールプロパンのトリアクリレート、エチレングリコールのジメタアクリレート、メタアクリル酸ヒドロキシエチル (HEMA) 、ヘキサンジオールのジアクリレート、ジアノールのジアクリレート、テトラエチレン

リコールのジアクリレート、ペントエリスリトールのトリアクリレート、ペントエリスリトールのテトラアクリレート、メタアクリル酸ブチル、そしてまたバイエル社.(Bayer AG)から入手可能なアクリレートであるRoskydal (商標) UAVPLS 2258およびRoskydal (商標) UALPV 94/800などが特に好適である。このような光架橋性重合体系は、これを透明な導電性被膜を与えた厚いガラス板の間に位置させた時でも、使用する溶媒の存在下およびLi塩の存在下、通常の光開始剤、例えばDarocure

1173、1116またはIrgacure 184 (E. Merck KGAA, Darmstadt)などによる光活性化で硬化し得るであろう。上記セルを満たした後、適切なランプ（例えばUVランプ、例えばHgランプまたはXeランプ）を用いた照射で照射を実施する。上述した系では、電子ビーム硬化を用いて重合体系を硬化させることも同様に可能である。

【0071】また、例えばガンマーグリシルプロピルトリメトキシシランなどから誘導された修飾シロキサンも非常に特に好適である。また、例えばプロピレンオキサイドを用いた修飾を受けさせた変形も使用可能である。

【0072】UV吸収剤とは別に、上記ゲル電解液にまた有機および／または無機充填材または添加剤を入れることも可能である。ここでは、通常の添加剤、例えば熱安定剤、光学白色化剤(optical brighteners)、難燃剤、流動改良剤、防火剤、染料、顔料、充填材もしくは補強用材料、微細鉱物、繊維、チョーク、石英粉、ガラス、酸化アルミニウム、塩化アルミニウムおよび炭素繊維などを通常量で添加してもよい。例えば、限定サイズのガラス球、重合体粒子、シリカゲルまたは砂粒子などにスペーサー(spacer)の機能を果せることも可能である（これが必要な場合は）。

【0073】好適なLi塩はLiClO₄、LiCF₃SO₃、LiN(SO₂CF₃)₂、LiClおよびLiPF₆である。

【0074】ここでは、LiClO₄、LiCF₃SO₃およびLiN(SO₂CF₃)₂が非常に特に好適である。

【0075】特に好適な溶媒はプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、アセトニトリルおよびγ-ブチロラクトンそしてまたそれらの混合物である。

【0076】プロピレンカーボネートおよびエチレンカーボネートの使用が非常に特に好適である。

【0077】本発明の光安定化エレクトロクロミックアセンブリで用いる基質はガラスまたはいろいろな種類のプラスチックである。

【0078】一般に如何なる種類の透明な基質も好適である。

【0079】特に好適な材料は、ガラス、具体的にはエレクトロクロミック窓として用いる時の熱保護ガラス（厚みは「柔軟なガラス、即ち薄いガラス」の場合の10 μmから3 cm）以外に、ポリエステル類【例えばポリエチレンテレフタレート(PET)またはポリエチレンナフタレート(PEN)】、いろいろな種類のポリカーボネート【例えばMakrolon (商標)、APE C-HT】、ポリスルホン類、ポリイミド類およびポリシクロオレフィン類である。このような高分子基質は柔軟なフィルムまたは厚板として使用可能である。また、上記アセンブリがその下側に位置させる材料の形状に合致するように上記基質を湾曲させることも可能である。

また、エレクトロクロミック系全体を構成させた後に軟質プラスチック基質をいろいろな材料、例えば湾曲したガラスなどに積層または接着剤で接着させることも可能である。

【0080】上記プラスチック基質に追加的に水および酸素を遮断するバリヤー層を与えることも可能である。

【0081】ここでは、TiO_x、SiO_x (ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート上)、Dupon (包装用フィルムを参照) またはフッ化重合体およびそれらの可能な組み合わせ、そしてまた無機一有機ハイブリッド系を基としたバリヤー層が好適である。

【0082】本発明の光安定化エレクトロクロミックアセンブリを軟質フィルム系として構成させた時には、これを完成したエレクトロクロミック複合系として自動車の安全窓ガラスの上に積層または接着剤で接着させることも可能である。加うるに、これを建物のダブルグレージングシステム(double glazing system)の中空空間部の中に入れて一体化することも可能である。

【0083】本エレクトロクロミックアセンブリの制御機構は、エレクトロクロミック重合体に可逆的電気化学ドーピングを受けさせると結果として大きな色変化、例えば無色から青色への変化が起こることを基とする。限定した電圧を用いて上記アセンブリを作動させる。

【0084】本発明のエレクトロクロミックアセンブリでは、一般に、陰極および陽極それぞれの所で電子の吸収および放出が起こることによって還元および酸化過程が起り、電極間の電位差を好適には0.1から5V、非常に特に好適には0.1から3Vにする。その電位を切った後でも先に達成した色をある時間保持することができ(メモリー効果)、その結果として、最小限のエネルギー消費で永久的な色を達成することができる。極性を短期間逆にすることによって電荷の平衡、従って脱色を達成することができる。

【0085】本発明の光安定化エレクトロクロミックアセンブリでは、面積が比較的広い場合でも、ソーラーモジュールを用いてそれに電力を供給することができる。

【0086】上記基質の濡潤性(wetting)を向

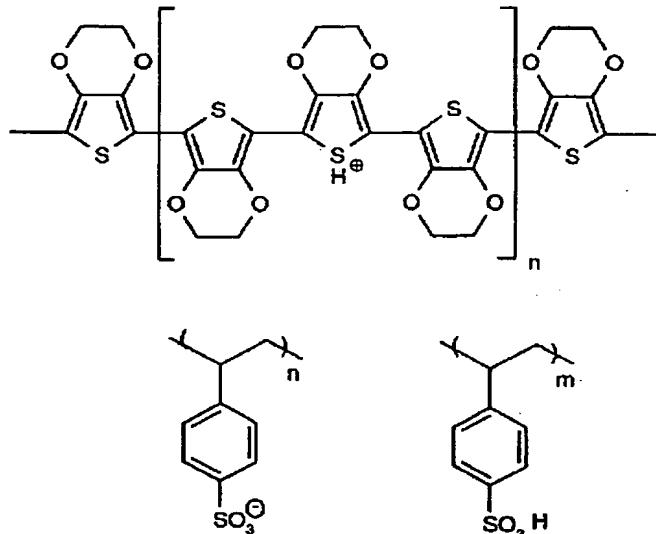
上させる目的で、また、温潤剤（例えばFluorite nsid）などを添加することも可能である。

【0087】

【実施例】実施例1

導電性基質へのエレクトロクロミック重合体の塗布

スピンコーティング（spin coater）を用いて、



が入っている水分散液]を水溶液（これに追加的にイソプロパノールを入れた）からKガラス板（F1aching lasから入手可能な熱保護ガラス、表面抵抗~20Ω/sq）の導電性側に4回の塗布（各々1500rpmの回転速度で15秒間行う）で塗布する。塗布中、溶媒をヘアドライヤーで蒸発させる。

【0089】それによって、非常に僅かのみ青色がかった透明な重合体フィルムが生じる。プロフィロメーター（profilometer）を用いて測定した層厚は0.6μmの値であった。

【0090】実施例2

イオン貯蔵層TiO₂-CeO₂の調製

反応容器に0.548gの硝酸セリウムアンモニウム（Ce(NH₄)₂(NO₃)₆）を100mlの乾燥エタノールと一緒に入れた後、0.142gのチタンイソブロボキサイドと一緒に混合する。この溶液を室温で数時間攪拌する。その後、このようにして得たソルをKガラス板の導電性側に1500rpmのスピンコーティング（時間：10秒）で塗布する。

【0091】この層を200℃に1時間加熱することでTiO₂-CeO₂（1:2）のイオン貯蔵層を得る。

【0092】実施例3

UV安定化ゲル電解液の調製

2gの乾燥1,2-プロピレンカーボネート（Aldrichから入手可能）中で7.6gの光架橋性アクリレートV531-2,6（バイエル社）を0.19g（2.5重量%）の光開始剤Darocure（商標）1173（Merck, Darmstadtから入手可

40

重合体Baytron（商標）P（バイエル社（Bayer AG）から入手可能な導電性重合体PEDT/PSS、即ちポリエチレンジオキシチオフェン-ポリスチレンスルホネート

【0088】

【化8】

能）、0.3g（3重量%）のトリフルオロメタンスルホン酸リチウム（Aldrichから入手可能）および0.1g（1重量%）の4-メタアクリル-2-ヒドロキシベンゾフェノン（Poly-Scienc）と一緒に混合する。この混合物は注ぎ込み可能で光化学的に架橋する能力を有し、それによって、もはや流動しないゲル電解液を生じ得る。このようにして、UV吸収剤である4-メタアクリル-2-ヒドロキシベンゾフェノンがマトリックスであるV531-2,6内に固定される。

【0093】実施例4

UV吸収剤を含有していて架橋したゲル電解液を伴う完成したエレクトロクロミックセルの製造

実施例3で得たまだ架橋していないゲル電解液を実施例2で得たイオン貯蔵層に温潤フィルム厚が200μmになるように塗布した後、実施例1で得たエレクトロクロミック層に接触させる。この複合体を7.5m/minのベルト速度で移動させてUVランプ（ISTランプ）の下に通す。その結果としてゲル電解液が架橋することで、もはや流れないゲル電解液が入っている透明な系が生じる。

【0094】実施例5

UV安定化セルの機能試験

実施例4のUV安定化エレクトロクロミックセルにDC源から2.5Vの電位をかけることでその機能を試験する。

【0095】極性を逆にすることで両方の状態（着色/脱色）にすることができる立証することができた。

50

【0096】着色した状態は強い青色を示す。極性を逆にすることを繰り返すことでエレクトロクロミックアセンブリが安定であることを示すことができた(図2参照)。

【0097】実施例6

UV吸収剤を伴わないエレクトロクロミックセルの製造

UV保護を伴わないセルとの比較を行う目的で、UV吸収剤を存在させない以外は実施例3のゲル電解液と同じゲル電解液を調製した。

【0098】実施例4に記述したのと同様にして完成したエレクトロクロミックセルを製造した。

【0099】実施例7

UV吸収剤を伴わないセルの機能試験

これを実施例5と同様な方法で実施した。UV安定化セルが示す切り替え挙動との差を可視的に全く観察することができなかった。

【0100】実施例8

Xenotestを用いたセルの照射

UV吸収剤の効果を確認する目的で、Heraeusから入手可能な照射装置Xenotest 150 Sを

Me ¹ O _x	(I)
Me ² , O _x	(II)
Li, Me ¹ O _x	(III)
Li, Me ² , O _x	(IV)
Li, Me ¹ O _{x+/-}	(V)
Li, Me ² , O _{x+/-}	(VI)
Me ³ O	(VII)
Me ³ O _x	(VIII)
M _x Me ³ O	(IX)
M _x Me ³ O _x	(X)
LiMe ¹ O _x	(XI)

[式中、Me¹およびMe²は、各々、メンデレエフ周期律表の遷移族ⅠⅢⅠ、ⅠⅣまたはVの金属を表し、Me³およびMe⁴は、各々、周期律表の遷移族ⅥⅠまたはVⅡⅢⅠの金属を表し、Me¹は、メンデレエフ周期律表の遷移族Vの金属を表し、xは、0.001から5の数を表し、yは、0.001から5の数を表し、Mは、好適には、周期律表の主要族Ⅰの金属またはプロトンを表し、Me¹は、好適には、ジルコニウム、セシウムまたはチタンを表し、Me²は、好適には、バナジウムまたはニオブを表し、Me³は、好適には、ニッケルまたはイリジウムを表し、Me⁴は、好適には、モリブデンまたはタンクステンを表し、Me⁵は、好適には、バナジウム、ニオブまたはタンタルを表す]で表されるイオン貯蔵化合物またはイオン貯蔵化合物の混合物であることを特徴とするUV安定化エレクトロクロミックアセンブリ。

【0104】2. 下記の化合物:

V _x O _y	NiO
Li _x V _y O _z	NiO ₂

用いて上記エレクトロクロミックセル(それぞれUV吸収剤の有り無し)に照射を1週間受けさせる。使用した「屋外太陽光」形態における照射力は1570W/m²である。

【0101】実施例9

エレクトロクロミックセルの比較

実施例5と同様な方法を用いてエレクトロクロミックセル(それぞれUV吸収剤の有り無し)の比較を行った結果、エレクトロクロミックセルにUV安定化を受けさせておかないと切り替え挙動および達成可能最大着色度に関してそれが照射後に示す特性が有意に劣ることが示された。

【0102】本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

【0103】1. 不動態化したUV吸収剤が入っているUV安定化ゲル電解液を有する層構造のUV安定化工レクトロクロミックアセンブリであって、1つの層が導電性エレクトロクロミックポリジオキシチオフェンでありそしてさらなる層が式(I)から(XXI)

Me ¹ O _x	(I)	Me _x Me ³ O _y	(XI)
Me ² , O _x	(II)	Me ⁴ O _y	(XII)
Li, Me ¹ O _x	(III)	Me _x Me ⁴ O _y	(XIII)
Li, Me ² , O _x	(IV)	Me _x Me ⁴ (_{1-x})Me ¹ , O _y	(XIV)
Li, Me ¹ O _{x+/-}	(V)	Me ³ (OH) _y	(XV)
Li, Me ² , O _{x+/-}	(VI)	Me ³ O(OH) _y	(XVI)
Me ³ O	(VII)	MMe ³ O _y	(XVII)
Me ³ O _x	(VIII)	Me ³ O _x	(XVIII)
M _x Me ³ O	(IX)	Me ³ , O _x	(XIX)
M _x Me ³ O _x	(X)	Me ³ , O _x ·H ₂ O	(XX)
LiMe ¹ O _x	(XI)	Li, V _x O _{y+/-}	Ni(OH) ₂
		CeO ₂	NiO(OH)
		Li, CeO ₂	LiNiO ₂
		Li, CeO _{x+/-}	Ni _x O _y
		Nb _x O _y	Ni _x O _y ·H ₂ O
		Li, Nb _x O _y	Li _x NiO _y
		Li, Nb _x O _{y+/-}	WO ₃
		LiNbO ₃	
40			または少なくとも2種類の化合物から成る混合物がイオン貯蔵層として機能する第1項記載のUV安定化工レクトロクロミックアセンブリ。
			【0105】3. 下記の混合物:
		TiO ₂ -CeO ₂	
		CeO ₂ -V ₂ O ₅	
		TiO ₂ -V ₂ O ₅	
		Li _x CeO ₂ -Li _x V _y O _z	
		Li _x TiO ₂ -Li _x V _y O _z	
		Li _x TiO ₂ -Li _x CeO ₂	
		V ₂ O ₅ -Nb _x O _y	

L_i, V_i, O_i - L_j, N_b, O_j

N i O - C e O_j

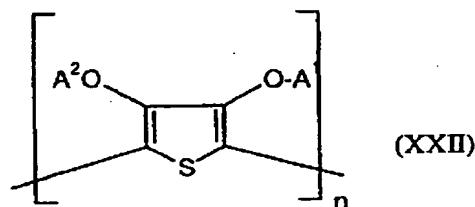
N i O - T i O_j

が用いられている第1または2項記載のUV安定化エレクトロクロミックアセンブリ。

【0106】4. カチオン性であるか或は電荷を持たないポリジオキシチオフェン類が式(XXIII)

【0107】

【化9】

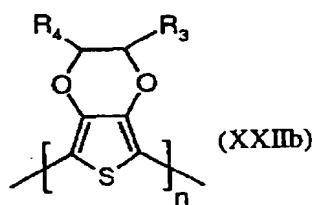
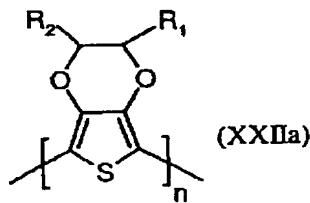


[式中、A¹およびA²は、互いに独立して、置換もしくは未置換の(C₁-C₄) - アルキルを表すか、或は一緒になって置換もしくは未置換の(C₁-C₄) - アルキレンを形成しており、そしてnは、2から10, 000の整数を表す]で表される構造単位を含みそして対イオンがポリアニオンである第1項記載のUV安定化エレクトロクロミックアセンブリ。

【0108】5. カチオン性であるか或は電荷を持たないポリジオキシチオフェン類が式(XXIIIa)または(XXIIIb)

【0109】

【化10】



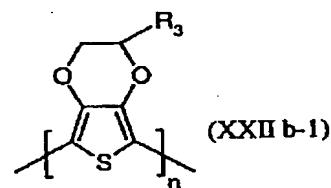
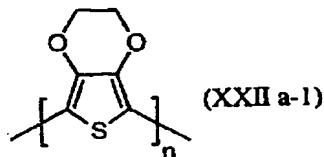
[式中、R₁およびR₂は、互いに独立して、水素、置換もしくは未置換の(C₁-C₁₈) - アルキル、(C₁-C₁₂) - アルケニル、(C₃-C₇) - シクロアルキル、(C₁-C₁₈) - アラルキル、(C₆-C₁₀) - アリール、(C₁-C₁₈) - アルキルオキシまたは(C₁-C₁₈) - アルキルオキシエステルを表し、そしてR₃、R₄は、互いに独立して、両方ともが同時ではないが水素を表すか、或は各々が少なくとも1個のスルホネート基で置換されている(C₁-C₁₈) - アルキル、(C₂-C₁₂) - アルケニル、(C₃-C₇) - シクロアルキル、

(C₁-C₁₈) - アラルキル、(C₆-C₁₀) - アリール、(C₁-C₁₈) - アルキルオキシまたは(C₂-C₁₈) - アルキルオキシエステルを表し、nは、2から10, 000の整数を表す]で表される構造単位を含む第4項記載のUV安定化エレクトロクロミックアセンブリ。

【0110】6. 式(XXIIIa-1)または(XXIIIb-1)

【0111】

【化11】



[式中、R₃およびnは、第4項で定義した通りである]で表されるカチオン性であるか或は電荷を持たないポリジオキシチオフェンを含有する第5項記載のUV安定化エレクトロクロミックアセンブリ。

【0112】7. 該ポリアニオンが高分子カルボン酸および/または高分子スルホン酸のアニオンである第5または6項記載のUV安定化エレクトロクロミックアセンブリ。

【0113】8. 該エレクトロクロミックアセンブリが透明な導電性被膜を基質上に少なくとも1層含むことを特徴とする第1から7項いずれか記載のUV安定化エレクトロクロミックアセンブリ。

【0114】9. 該導電性電極材料が導電性ポリジオキシチオフェンである第1から8項いずれか記載のUV安定化エレクトロクロミックアセンブリ。

【0115】10. 金属によって反射するようになっている板(基質)が電源連結用導電層として用いられている第1から8項いずれか記載のUV安定化エレクトロクロミックアセンブリ。

【0116】11. 本発明のUV安定化エレクトロクロミック構造物が、下記の成分:重合体(架橋した)、L_i塩、溶媒もしくは溶媒混合物、網状組織の中に化学的に組み込まれている光安定剤(UV安定剤)または複数の光安定剤から成る混合物、が入っている架橋した透明なゲル電解液を含有することを特徴とする第1から10項いずれか記載のUV安定化エレクトロクロミックアセンブリ。

【0117】12. 光架橋性重合体が用いられている

第1から11項いずれか記載のUV安定化エレクトロクロミックアセンブリ。

【0118】13. ベンゾフェノン類

・ベンゾトリアゾール類

・有機ニッケル化合物

・サリチル酸エステル

・桂皮酸エステル

・ベンジリデンマロネート類

・安息香酸エステル

・オキサルアニリド類

・立体障害アミン類

・高分子量の立体障害アミン類

から成る群から選択される少なくとも1種のUV吸収剤または光安定剤が該ゲル電解液層に入っていて該UV吸収剤の分子がマトリックスに化学的に結合している結果としてそれらがもはや移行することができない(不動態

化している)状態にあることを特徴とする第1から12項いずれか記載のUV安定化エレクトロクロミックアセンブリ。

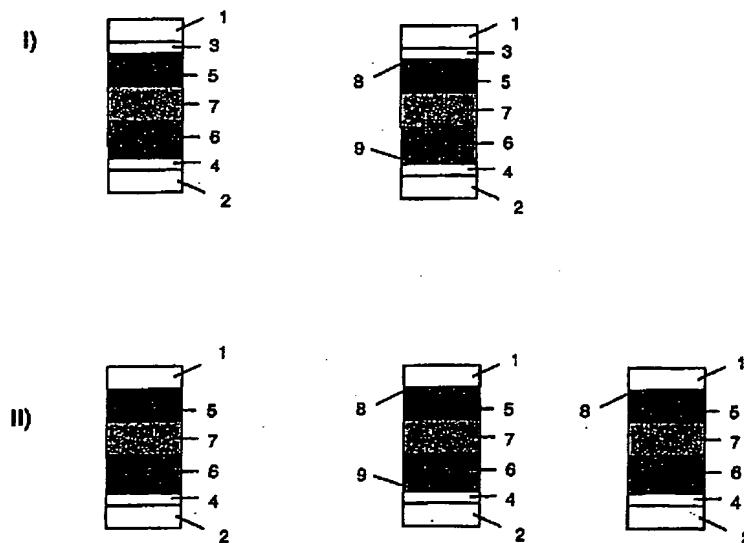
【0119】14. 該ゲル電解液に光安定剤に加えてまた有機および/または無機充填材および/または添加剤も入っていることを特徴とする第11または12項記載のUV安定化エレクトロクロミックアセンブリ。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光安定化エレクトロクロミックアセンブリの図式的構造を示す。本体I)はエレクトロクロミック重合体を含有しかつイオン貯蔵層を含有するエレクトロクロミックアセンブリを示す。本体II)は色を発生するエレクトロクロミックそれ自身が同時に電極としても機能するエレクトロクロミック系を示す。

【図2】本願実施例5におけるUV安定化セルの機能試験の結果を示す。

【図1】



【図2】

